

Nanotehnologija v postopkih precizijskega litja plemenitih zlitin

Nanotechnology in the process of precision casting of precious alloys

Rebeka Rudolf^{1,2*}, Peter Majerič^{1,2}, Urban Ferčec³

¹ Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija

² Zlatarna Celje d.o.o., Kersnikova ulica 19, 3000 Celje, Slovenija

³ Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenija

E-mails: rebeka.rudolf@um.si, peter.majerich@um.si, urban.fercec1@gmail.com

Povzetek: Precizijsko litje je postopek, ki temelji na ulivanju in strjevanju taline na »odstranjeni vosek«¹. Prednosti precizijskega litja so visoka natančnost, gladkost površine ter celovitost izdelanih odlitkov, vse značilnosti pa se lahko uporabijo tudi v nanotehnologiji². Tako izdelani odlitki iz zlitin kobalta, kroma, titana in srebra/zlata so že vrsto let poznani kot biokompatibilni materiali z izjemnimi elastičnimi lastnostmi³ in se uporabljajo na področjih ortopedije in zobozdravstva ter pri izdelavi mnogih medicinskih naprav⁴. Po drugi strani so danes zelo uporabljeni nanodelci plemenitih kovin in to predvsem na osnovi zlata. Ti izkazujejo edinstvene fizikalne in kemijske lastnosti, kot so velika reakcijska površina, dobra absorpcija in prevodnost⁵. Ker zlitine na osnovi zlata oziroma srebra na makro-nivoju izkazujejo izrazito drugačne lastnosti kot nanodelci zlata in srebra na mikro nivoju, so slednji predmet mnogih novejših raziskav in posledično številnih novih aplikacij^{6,7,8}. Vendar pa se večina raziskav na področju precizijskega litja plemenitih kovin ne osredotoča na nanotehnologijo, ki predstavlja velik raziskovalni potencial. Z uporabo nanotehnologije oziroma izboljšane precizijskega litja bi tako pridobili popolnoma nove lastnosti materialov, uporabne na številnih področjih s prvenstvenim ciljem v medicini. Predstavitev tega pristopa in kategorizacija teh postopkov je tako glaven cilj dela v katerem je predstavljen nov postopek izdelave zlitin in karakterizacijo njihovih lastnosti, kar predstavlja pomembno iztočnico za prihodnje raziskave.

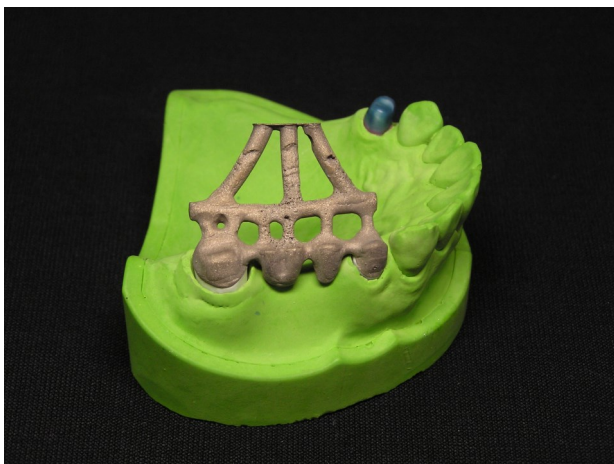
Ključne besede: precizijsko litje; nanotehnologija; plemenite kovine; lastnosti.

Abstract: Precision casting is a process based on the casting and solidification of the melt on the "removed wax"¹. The advantages of precision casting are high precision, smoothness of the surface and integrity of the manufactured castings, and all the features can also be used in Nanotechnology². The so-formed castings from cobalt, chromium, titanium and silver/gold alloys have been known for years as biocompatible materials with exceptional elastic properties³, and are used in the fields of Orthopaedics and Dentistry, and in the manufacture of many medical devices⁴. On the other hand, highly-used nanoparticles of precious metals are today based mainly on gold. They exhibit unique physical and chemical properties, such as large reaction surfaces, good absorption and conductivity⁵. Since alloys based on gold or silver at the macro level exhibit distinctly different properties than gold and silver nanoparticles on a micro level, the latter are the subject of many recent researches, and, consequently, many new applications^{6,7,8}. However, most of the research in the field of Precision Casting of precious metals does not focus on Nanotechnology, which represents a great research potential. Using Nanotechnology or improved pre-casting, we would thus acquire completely new properties of materials, useful in many areas, with the primary goals in medicine. The presentation of this approach and the categorization of these processes is, thus, the main goal of the work, in which the new alloying process and the characterization of their properties are presented, which is an important source for future research.

Keywords: precision casting; Nanotechnology; precious alloys; properties.

Uvod

Precizijsko litje se razlikuje od splošnih livarskih načel in sicer v pripravi livne forme, v uporabi vložnih mas namesto livarskih peskov in v ulivanju izredno majhnih ulitkov – nekaj gramskih kosov zlitine. Vključuje taljenje in ulivanje izbrane zlitine. V tem prispevku se bomo osredotočali na precizijsko litje dentalnih zlitin z visoko vsebnostjo Au, ki predstavlja najpomembnejši postopek zobotehnične tehnologije. Pri tem gre za taljenje Au dentalne zlitine in za ulivanje Au taline v livno formo »na odstranjeni vosek«. Zelo velik vpliv pri tem litju ima površinska napetost, katere tendenca je, da se ohrani čim manjša površina Au taline. Pri Au dentalnih zlitinah v splošnem velja, da imajo zaradi velike površinske napetosti npr. ($\sim 1,120 \text{ N/m}^2$) ter majhne mase in ob sočasni zahtevi glede oblikovne zahtevnosti zobnih ulitkov, velike omejitve in se jih praviloma ne da uspešno gravitacijsko ulivati v protetične konstrukcije. Potrebno dodatno silo lahko pridobimo s parnim ali zračnim tlakom, vakuumom in zračnim tlakom ali s centrifugalno silo. Prav zadnja možnost predstavlja najpogostejšo metodo ulivanja in je poznana kot centrifugalno – horizontalno litje dentalnih zlitin. Pri tem litju nastopa centrifugalna sila, ki je odvisna od mase taline, od polmera rotacije in kvadrata vrtilne hitrosti ($F=m \times r \times \omega^2$), kar v splošnem pomeni, da je odvisna od karakteristik ulivalnika. Centrifugalni postopki ulivanja imajo to prednost, da snovi z manjšo maso kot npr. so morebitna nesnaga in plini pri centrifugiranju zaostajajo in posledično ostanejo v dolivnih kanalih. Na ta način posredno zagotovimo, da je zobni ulitek čist (slika 1).



Slika 1. Zobni ulitek iz Au dentalne zlitine izdelan s postopkom precizijskega litja.

Teoretične osnove – Zlato in dentalne zlitine iz zlata

Za razumevanje lastnosti Au dentalnih kovin je bistvenega pomena, poznavanje njihove kristalne zgradbe, za katero je značilna periodična porazdelitev atomov v prostoru, ki oblikujejo tridimenzionalno mrežo – kristalno mrežo. Čisto zlato kristalizira v

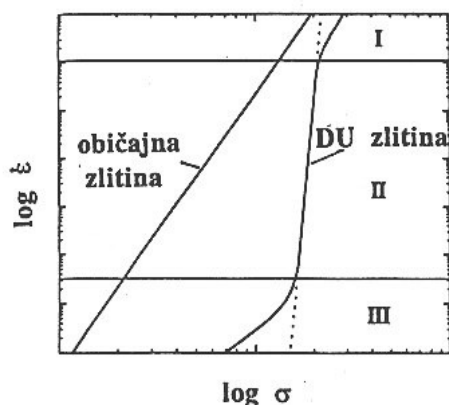
ploskovno centrirano kubično kristalno (fcc) mrežo z mrežnim parametrom $a=0,407855 \text{ nm}$, pri 298 K (25° C). Takšna ploskovno centrirana kubična kristalna struktura je značilna tudi za aluminij (Al), srebro (Ag), nikelj (Ni), platino (Pt) in baker (Cu), torej kovine, katerih pomembna karakteristika je duktilnost⁹. Gostota zlata je $19,32 \text{ g/cm}^3$. Temperatura tališča zlata pri normalnem tlaku je $1064,19^\circ \text{ C}$. Toplotna prevodnost zlata pri temperaturi 273 K (0° C) je $314,4 \text{ W/(mK)}$. Zlato je poznano kot dober toplotni in električni prevodnik obe lastnosti, pa sta zelo pomembni za izdelavo visoko tehnološko zahtevnih izdelkov.

Kemično je zlato trivalentna (+3) ali enovalentna (+1) kovina, ki ne reagira z večino kemikalij. Izjema so halogeni elementi, pri čemer reagira zlato z bromom (Br) pri sobni temperaturi, s klorom (Cl), fluorom (F) in jodom (I) pa pri povišanih temperaturah. Zahvaljujoč visokemu elektrodnemu potencialu, zlato ni topno v bazah in tudi v večini kislin ne. V prisotnosti nekaterih topil, kot je raztopina dušikove kisline (HNO_3) in koncentrirane klorovodikove kisline (HCl) (takšno topilo imenujemo tudi zlatotopka ali carska voda), pride do raztapljanja zlata. Poleg zlatotopke se za raztapljanje zlata najpogosteje uporabljajo vodne raztopine klorovodikove kisline (HCl) ali cianidi (HCN). Visoka korozijska odpornost zlata je posledica visokega ionizacijskega potenciala $9,2 \text{ eV}$ tega atoma, ki je izjemno visok v primerjavi z ostalimi atomi npr. s srebrom ($7,6 \text{ eV}$) ali bakrom ($7,7 \text{ eV}$), ki se nahajata v isti skupini periodnega sistema kot zlato. Visok ionizacijski potencial zlata, pa predstavlja bariero za oksidacijo kovine, posledica česar bi bila sicer tvorba oksidacijske plasti⁹. Mehanske lastnosti zlata so relativno neugodne. Kombinacija lastnosti elementa zlata (relativno visoka energija površine in njena odpornost na oksidacijo) omogoča tej kovini, da se element pri pretaljevanju strdi v mehko, duktilno kovino⁹. Lastnosti, kot sta trdota in meja tečenja (približno 20 N/mm^2), sta pri čistem zlatu izjemno nizki in posledično tudi odpornost materiala proti obrabi in deformaciji. Trdota čistega zlata je okoli 25 HV v žarjenem stanju in $50\text{-}80 \text{ HV}$ v hladno deformiranem stanju. Za zlate zlitine, ki se uporabljajo v medicini je pomembno, da so odporne na različne medije oziroma so korozijsko odporne, ter imajo ustrezne mehanske lastnosti zaradi triboloških pojavov, do katerih pride v človeškem organizmu v procesu delovanja posameznega organskega sistema.

Mehanizmi utrjanja dentalnih zlitin iz zlata

Eno izmed možnosti za izboljšanje trdnostnih lastnosti Au dentalnih zlitin predstavlja deformacijsko utrjanje¹⁰, ki je posledica zmanjšane gibljivosti dislokacij. Med plastično deformacijo drseče dislokacije reagirajo med seboj in tvorijo negibljive sesilne segmente. Mehanizem utrjanja je zapleten zaradi medsebojnega delovanja dislokacij in zaradi naraščanja

števila dislokacij z deformacijo. Dislokacijska gostota žarjenega kristala je okoli 10^5 - $10^6/\text{cm}^2$, medtem ko je dislokacijska gostota v hladno preoblikovanem kristalu reda velikosti 10^{10} - $10^{12}/\text{cm}^2$. Število dislokacij se lahko poveča na različne načine in sicer s kondenzacijo praznin, z obnovo (pod vplivom zunanje sile), zaradi pomnoževanja dislokacij (po Frank-Readovem mehanizmu), zaradi mnogokratnega prečnega zdrsa ali pa zaradi nastajanja dislokacij na velikokotni kristalni meji. Drugo možnost predstavlja mehanizem disperzijskega utrjanja Au dentalnih zlitin. Disperzijsko utrjeni materiali (DUM) se odlikujejo predvsem z: izboljšanimi mehanskimi lastnostmi pri višjih temperaturah¹¹ (večja trdota – višja trdnost), DUM imajo pri sobni temperaturi višjo trdnost od čistih kovin in običajno nekoliko nižjo trdnost kot zlitine, ki so npr. izločevalno ali deformacijsko utrjene. Z naraščanjem temperature je pri DUM zmanjšanje trdnostnih lastnosti počasnejše kot pri čistih kovinah ali zlitinah, pri čemer dosežemo pri določeni temperaturi stanje, od katerega dalje imajo DUM precej višje trdnostne lastnosti.



Slika 2. Hitrost lezenja v odvisnosti od napetosti¹¹.

V primeru DUM ločimo tri področja z različno odvisnostjo hitrosti lezenja od napetosti – slika 2. Pri visokih hitrosti deformacije se DUM obnašajo podobno kot običajne zlitine (področje I), pri srednjih hitrostih, ki so za prakso najpomembnejše, imamo področje, kjer je hitrost lezenja zelo odvisna od napetosti (področje II), pri majhnih hitrostih (področje III), pa se ta odvisnost močno zmanjša in gre proti 0. Takšen potek odvisnosti hitrosti lezenja od napetosti pri DUM kaže dejansko na obstoj t.i. napetostnega praga, pod katerim je proces lezenja zanemarljiv. Vrednost napetostnega praga znaša približno polovico Orowanove napetosti in le-ta je povezana z mehanizmom interakcije med dislokacijo in disperzijskimi delci pri visokih temperaturah:

$$\tau = k \times G \times b / l$$

[1]

kjer je faktor k odvisen od disperzije delcev, Gb/l pa je

kritična strižna napetost, ki je potrebna, da se dislokacija ukrivi v lok s polmerom $l/2$ ¹² oziroma od:

- povečane stabilnostjo mikrostrukture pri višjih temperaturah (drobna disperzija visokotemperaturno stabilnih delcev zavira procese poprave, rekristalizacije in rasti kristalnih zrn osnovne kovine – maticice),
- dobro električno in toplotno prevodnostjo (zaradi zahteve po majhni oziroma nični topnosti spojine $A_m B_n$ v osnovni kovini - matici M, ima dodatek disperzijskih delcev zelo majhen vpliv na električno in toplotno prevodnost osnove)¹³.

Pri DUM je pomembno, da ima že sama osnovna kovina čim boljše odpornost proti lezenju. Takšne so kovine s ploskovno centrirano in heksagonalno kristalno mrežo ter nizko energijo napake zloga g_{NZ} . Če je g_{NZ} nizka, bo vsaka dislokacija disociirala. Disociirane dislokacije pa lahko drsijo le v osnovni drsni ravnini in so zato pogosto blokirane. Kovina se zato med deformacijo močno utrjuje. Zaželeno je tudi, da ima osnovna kovina čim večjo aktivacijsko energijo za samodifuzijo, saj je plezanje robnih dislokacij povezano s samodifuzijo oziroma z difuzijo praznin. Primernejše so tudi kovine z večjimi kristalnimi zrni (meje so pri visoki temperaturi oslabitveno področje – drsenje vzdolž mej).

Po modelu, ki so ga postavili Artz in sodelavci¹⁴ je visoko temperaturno utrjanje posledica vpetja dislokacijskega segmenta na delec (slika 3). V fazi plezanja (vzpenjanje na delec) pride do podaljšanja dislokacije in dodatna energija se porabi za tvorbo novega dela dislokacijske črte. Obenem poteka pri gibanju dislokacije preko delca tudi sproščanje deformacijskega polja okoli dela dislokacijske črte, ki je v stiku z delcem (dislokacija se tako rekoč vpne na delec, pri čemer se linijska energija dislokacije zniža od polne vrednosti v matici do časovno odvisne nižje vrednosti na mejni površini delec/matica). Zato je v fazi spuščanja dislokacije z delca potrebna dodatna energija za t.i. odcepljanje dela dislokacijskega segmenta od delca oziroma za ponovno ustvarjanje deformacijskega polja (zvišanje linijske energije dislokacije do polne vrednosti) okoli dela dislokacijske črte, ki delec zalušča. Kritična napetost, ki je potrebna za premagovanje disperzijskih delcev bi morala biti določena z višjo vrednostjo prej omenjenih potrebnih energijskih prispevkov za lokalno plezanje oziroma za odcepljanje. Vendar pa so raziskave kmalu pokazale, da postane že majhna stopnja relaksacije dislokacijske energije ob delcu (približno 6%)¹⁵ zadostna, da postane odcepljanje dislokacije od delca tisti proces, ki določa prag napetosti, ki ga je treba doseči, da postane dislokacija znova gibljiva. To pomeni, da predstavlja pri visokotemperaturnem plezanju dislokacije preko delca sprostitev linijske energije dislokacije ob delcu največjo oviro za nadaljnje drsenje. Zaradi interakcije med

dislokacijo in mejno površino med delcem in matico je pri odcepljanju dislokacijskega segmenta od delca potrebna t.i. odcepitvena napetost σ_o^{14} :

$$\sigma_o = (1 - h^2)^{1/2} \sigma_{OR} \tag{2}$$

kjer je h -interakcijski parameter in σ_{OR} napetost, ki je potrebna za preboj dislokacije med delci po Orowan-ovemu modelu. Interakcijski parameter h podaja stopnjo relaksacije dislokacijske energije na mejni površini delec/matica in je podan z izrazom:

$$h = \frac{E_d}{E_M} \tag{3}$$

kjer je E_d energija dislokacije na mejni površini delec/matica in E_M energija dislokacije v matici.

Na mejnih površinah, kjer ne pride do nobene relaksacije dislokacijske energije, oziroma ni interakcij med dislokacijo in mejno površino (koherentni delci – majhna površinska energija), je $h=1$. Nasprotno je $h=0$ v primeru, ko dislokacija na mejni površini popolnoma sprosti svojo energijo (nekoherentni delci). Pri vmesnih vrednostih pa ima dislokacijski segment na mejni površini znižano energijo. Delec v tem primeru privlači dislokacijo in zato je za plezanje dislokacijskega segmenta preko delca, odcepitve dislokacije od delca in za nadaljevanje drsenja potrebna dodatna napetost – (σ_o).

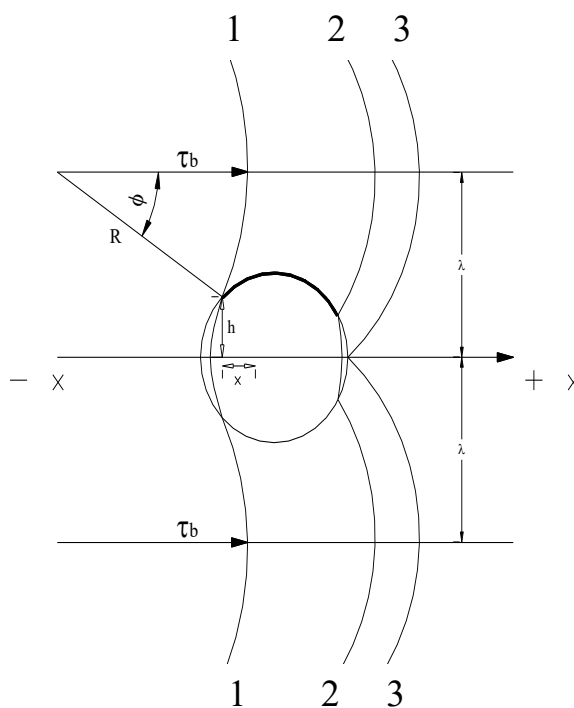
Ker poteka takšna sprostitev dislokacijske energije s prerazporeditvijo atomov in difuzijo vzdolž mejne površine¹⁶, omogočajo nekoherentne, kemijsko šibko vezane mejne površine, največje sprostitev dislokacijske energije¹⁷ in s tem maksimalno utrjanje. Teoretične raziskave so pokazale, da bi po tej teoriji bile najprimernejše ovire za drsenje dislokacij t.i. »prazninski delci«¹⁸ oziroma nanodelci. Opisan model disperzijskega utrjanja s porami submikrometrске velikosti oziroma nanodelci je natančneje predstavil Srolovitz¹⁸, ki je za takšen DUM empirično podal mejno napetost s_v potrebno za nadaljnje drsenje dislokacije preko prazninskega oziroma nanodelca; s_v naj bi bila za okoli 15% nižja od Orowan-ove napetosti σ_{OR} . Kasnejše raziskave oprte predvsem na računalniške simulacije^{19,20} so potrdile Srolovitz-ov model utrjanja s prazninami in določeno vrednost s_v . Pri interpretaciji mehanizma utrjanja s prazninami¹⁸ oziroma nanodelci pa je Srolovitz podal še ugotovitev, da je stopnja relaksacije linijske energije dislokacije na mejni površini matica/praznina- nanodelec odvisna od časa delovanja zunanje napetosti. Za popolno relaksacijo morata namreč poteči difuzija atomov na mejni površini delec/matica in volumska difuzija. Ker je difuzija na mejni površini veliko hitrejša od volumske, je zato čas potreben za

popolno relaksacijo dela dislokacije določen s časom potrebnim za volumsko difuzijo:

$$t_{Srolovitz} = \frac{3(1 - \nu) \cdot r^2 \cdot k \cdot T}{4 \cdot (1 + \nu) \cdot D \cdot \Omega \cdot G} \tag{4}$$

kjer je ν - Poissonovo število maticice, k - Boltzman-ova konstanta, r - polmer prazninskega delca, D - difuzijski koeficient, Ω - atomski volumen, G - strižni modul maticice; pri čemer ni upoštevana razlika v elastičnih konstantah n , G in Ω med disperzoidom in matico.

Po krajših časih delujoče obremenitve je tako relaksacija napetostnega in deformacijskega polja okrog dislokacije zanemarljiva, zato je prevladujoč Orowanov mehanizem, po daljših časih, kjer lahko pride do popolne relaksacije linijske energije dislokacije pa prevlada Srolovitz-ov mehanizem.



Slika 3. Vpetje dislokacijskega segmenta na delec pri visoko temperaturnem plezanju¹⁴ (1-vpetje, 2-plezanje, 3-odcepljanje dislokacije)

Nanodelci iz zlata in možnost njihove uporabe za izboljšanje lastnosti dentalnih zlitin

Nanomateriali so vedno bolj prisotni v vsakdanjem življenju. To lahko pripišemo njihovim lastnostim, ki običajno niso primerljive lastnostim istih materialov večjih dimenzij. Zaradi tega so zaželeni pri uporabi v novih izdelkih in v proizvodnih procesih kot tisti, ki lahko izboljšajo obstoječe lastnosti izdelkov ali celo pripomorejo k višjemu izkoristku procesov. Nanomateriali so lahko v obliki nanodelcev, nanocevi, nanopiramid, itn.. Od navedenih so nanodelci definirani

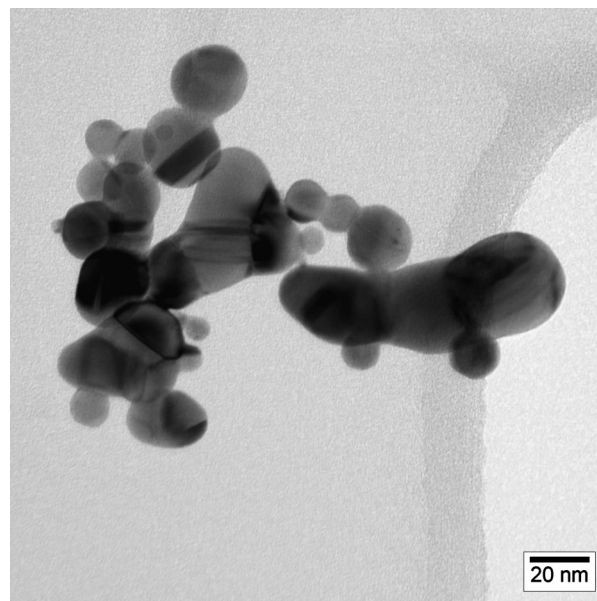
kot materiali, ki imajo najmanj eno dimenzijo med 1 in 100 nm. Zaradi velikega razmerja med volumnom in površino ter zaradi visoke površinske aktivnosti imajo nanodelci drugačne električne, optične, magnetne in kemične lastnosti v primerjavi z ostalimi materiali. Večina proizvedenih nanodelcev je na voljo v različnih oblikah, velikostih, z različnimi kemijskimi sestavami, površinsko morfologijo idr.. Vse te značilnosti zelo vplivajo na njihove končne lastnosti. Njihova uporaba se bo zato v naslednjih desetletjih močno povečala, kar bo narekovalo povečanje njihove proizvodnje na nekaj ton letno, saj se bodo uporabljali v najrazličnejših proizvodih od potrošniške elektronike, v avtomobilski, letalski in vesoljski industriji, kakor tudi v športni opremi, gospodinjstvih čistilih, do uporabe pri gradnji in v medicini.

Posebej zanimivi so Au nanodelci, ki imajo poleg povišane površinske aktivnosti še plazemsko resonanco. Ta ob vpadu svetlobe povzroča nihanje elektronov na površini nanodelca. Zlati nanodelci imajo zelo dobre optične lastnosti zaradi površinske plazemske resonance²¹, značilne za nanodelce plemenitih kovih. Ob vpadu svetlobe se le-ta absorbira in povzroči nihanje elektronov na površini nanodelca, oziroma osciliranje plazmonov. Intenziteta sipanja in absorpcije zlatih nanodelcev je lahko do 40x večja od ostalih nanodelcev. Zaradi plazemske resonance imajo Au nanodelci dobre fizikalne, kemijske in optične lastnosti²²⁻²⁴. Običajno so tudi biološko nereaktivni; tako so primerni za biomedicinsko slikanje in terapijo^{25,26}. Resonančna valovna dolžina absorbirane svetlobe je odvisna od njihovih velikosti in oblike, navzven pa se to pokaže v odtenu rdeče barve zlatih nanodelcev. Različni odtenu rdeče barve zlatih nanodelcev v suspenziji so prikazani na spodnji sliki 4:



Slika 4. Odtenu rdeče barve zlatih nanodelcev v suspenziji v odvisnosti od velikosti²⁷.

Karakteristično presevno mikroskopsko sliko Au nanodelcev prikazuje slika 5:



Slika 5. Karakteristična presevna mikroskopska slika Au nanodelcev.

Zaključek

Z uporabo nanodelcev iz zlata med postopkom prezicijskega litja Au dentalnih zlitine bi tako na osnovi predstavljenih znanj in mehanizmov utrjanja lahko pridobili popolnoma nove lastnosti materialov, uporabne na številnih področjih s prvenstvenim ciljem v zdravstvu. Predstavitev tega pristopa in kategorizacija teh postopkov daje pomembno iztočnico za prihodnje raziskave.

Zahvala

Raziskovalno delo je bilo sofinancirano s strani Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (Raziskovalni program P2-120) in Ministrstva za izobraževanje, znanost in šport Republike Slovenije (program Martina, ŠT. OPERACIJE: OP20.00369).

Literatura

1. Agrawal, D. P. *Ancient Metal Technology and Archaeology of South Asia. A Pan-Asian Perspective*. New Delhi, 2000.
2. Degarmo, E. P.; Black, J. T.; Kohser, R. A. *Materials and Processes in Manufacturing*. Wiley, 2013, 11. Ed, pp 313 – 319.
3. Mantovani, D. Shape memory alloys: Properties and biomedical applications. *JOM*, 2010, Vol. 52 (10), pp 36-44.
4. Rasha, A. A. Improvement of corrosion resistance and antibacterial effect of NiTi orthopedic materials by chitosan and gold nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2014, Vol. 292, pp 390-399.

5. Bals, S. *et al.* Three-Dimensional Characterization of Noble-Metal Nanoparticles and their Assemblies by Electron Tomography. *Angew. Chem.*, 2014, Int. Ed., 53: 10600–10610.
6. Dengler, S. *et al.* Near- and off-resonant optical limiting properties of gold–silver alloy nanoparticles for intense nanosecond laser pulses. *Journal of Optics*, 2012, Vol. 14(7).
7. Liu, S. *et al.* Synthesis of Monodisperse Au, Ag, and Au–Ag Alloy Nanoparticles with Tunable Size and Surface Plasmon Resonance Frequency. *Chemistry of Materials*, 2011, 23 (18), pp 4098 – 4101.
8. Radziuk, D. V. *et al.* Ultrasonic Alloying of Preformed Gold and Silver Nanoparticles. *Small*, 2010, Vol. 6(4), pp 545 – 553.
9. Zupančič Hartner, Tjaša. *Notranja oksidacija mikrolegiranega zlata za medicinske aplikacije : doktorska disertacija*. [Maribor]: [T. Zupančič Hartner], 2016.
10. Gologranc F., P. Leš: Tehnika preoblikovanja; Maribor 1991, 2. Izdaja.
11. Arzt E., Grahle P.: Dispersion Strengthening of Disordered and Ordered Metallic Materials: From Dislocation Mechanisms to New Alloys; *Z. Metallkd.* 87, 874-883, 1996.
12. Arzt E.: *Res. Mechanica*; 31, 399, 1991.
13. Rudolf, Rebeka. *Notranja oksidacija diskontinuuiranih kompozitov iz sistema Cu-C: doktorska disertacija*. Maribor: [R. Rudolf], 2002.
14. Arzt E., Wilkinson D.S.: Threshold stresses for dislocation climb over hard particles: The effect of an attractive interaction; *Acta metall.* Vol. 34, No. 10, 1863-1898, 1986.
15. Reppich B.: On the attractive particle-dislocation interaction in dispersion-strengthened material; *Acta mater.*, Vol. 46, No. 1, pp. 61-67, 1998.
16. Srolovitz D.J., Petkovic-Luton R.A., Luton M.J.: Diffusional relaxation of the dislocation-inclusion repulsion; *Phil. Mag. A*, 1983, Vol. 48, No. 5, 795-809.
17. Susumu Onaka, Masaharu Kato: Relaxed stresses and relaxation kinetics caused by diffusion around a second-phase particle; *Mat. Sci. & Eng.*, A146, 217-232, 1991.
18. Srolovitz D.J., Luton M.J., Petkovic-Luton R., Barnett D.M., Nix W.D.: Diffusionally modified dislocation-particle elastic interactions; *Acta metall.*, Vol. 32, No. 7, 1079-1088, 1984.
19. Yoshida F., Sugamoto J., Nakashima H., Yoshinaga H.: Experimental Examination of Measurement Techniques of Threshold Stress in a Dispersion-Strengthened Alloy for High-Temperature Deformation; *Mat. Trans., JIM*, Vol. 35, No. 9, 576-584, 1994.
20. Yoshida F., Nakashima H.: Threshold Stress for High-Temperature Deformation of Dispersion-Strengthened Alloys with Incoherent Dispersoids; *Eng. Mater. Vols.*, 261 -268, 2000.
21. Pattnaik P., “Surface plasmon resonance,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 126, no. 2, pp. 79–92, Aug. 2005.
22. Jain P. K., Lee K. S., Sayed I. H. El, and El-Sayed M. A., “Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7238–7248, Apr. 2006.
23. Mie G., “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Ann. Phys.*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 2008.
24. Mahmoud M. A. and El-Sayed M. A, “Different Plasmon Sensing Behavior of Silver and Gold Nanorods,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1541–1545, May 2013.
25. Giljohann D. A., Seferos D. S., Daniel W. L., Massich M. D., Patel P. C., and Mirkin C. A., “Gold Nanoparticles for Biology and Medicine,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 19, pp. 3280–3294, 2010.
26. Huang X. and Sayed M. A. El, “Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy,” *J. Adv. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 13–28, Jan. 2010.
27. Majerič, Peter, Friedrich, Bernd, Rudolf, Rebeka. *Izdelava nanodelcev zlata s ciljanimi lastnostmi. IRT 3000 : inovacije, razvoj, tehnologije*, ISSN 1854-3669. [Tiskana izd.], avg. 2016, let. 11, št. 4 (64), str. 198-199.